

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-228415

(43)公開日 平成4年(1992)8月18日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/12		C 6971-4G		
B 0 1 J 6/00	1 0 1	7351-4G		
C 0 4 B 41/50		7351-4G		
C 0 9 D 183/02	PMN	6939-4 J		
183/04	PMS	6939-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数6(全10頁)

(21)出願番号	特願平3-130982	(71)出願人	590001418 ダウ・コーニング・コーポレーション DOW CORNING CORPORATION アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (番地なし)
(22)出願日	平成3年(1991)6月3日	(72)発明者	ロナルド ハワード パニー アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドラン ド, ランターン レーン 5704
(31)優先権主張番号	5 3 2 7 0 5	(72)発明者	カール ジョセフ ビルグリーン アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドラン ド, オーク 4108
(32)優先日	1990年6月4日	(74)代理人	弁理士 青木 朗 (外3名)
(33)優先権主張国	米国 (US)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アミン触媒を用いて低温でシリカ前駆体をシリカに転化する方法

(57)【要約】

【目的】 水素シルセスキオキサン樹脂、または加水分解または部分加水分解した $R_x Si(OR)_4$ を、セラミックシリカコーティングに低温で転化する方法を提供する

【構成】 (1) シリカ前駆体コーティングを支持体に塗工すること、(2) 前記コーティングを、アミンを含む環境に暴露すること、及び(3) 前記コーティングに、セラミックコーティングを生成するのに十分な熱をかけること、から成る転化方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 支持体を、溶剤及び水素シルセスキオキサン樹脂から成る溶液でコーティングすること；

(2) 前記溶剤を蒸発させて、前記支持体上に水素シルセスキオキサン樹脂コーティングを付着させること；

(3) 前記コーティングを、前記コーティングのセラミックコーティングへの転化を触媒するアミンを含む環境に暴露すること；及び(4) 前記の触媒されたコーティングに、前記コーティングのセラミックコーティングへの転化を促進するのに十分な熱をかけること；から成る、前記支持体上にセラミックコーティングを形成する方法。

【請求項2】 前記溶剤が、アルコール、芳香族炭化水素、アルカン、ケトン、エステル、グリコールエステル、または環状ジメチルシロキサンから成る群より選択され、且つ前記溶剤が、前記水素シルセスキオキサンを約0.1～約50重量%の間で溶解するのに十分な量で存在し、そして前記の触媒されたコーティングに、約20～約400℃の熱を約6時間までかける、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記溶液がまた、チタン、ジルコニア、アルミニウム、タンタル、バナジウム、ニオブ、ホウ素、及びリンから成る群より選択される元素を含有する化合物から成る改質性セラミック酸化物前駆体を含み、前記化合物が、アルコキシまたはアシロキシから成る群より選択される少なくとも一つの加水分解性置換基を含み、且つ前記化合物が、最後のセラミックコーティングが0.1～30重量%の改質性セラミック酸化物を含むような量で存在し、そして前記溶液がまた、水素シルセスキオキサンの重量を基準にして約15～約500ppmの白金またはロジウムの量で、白金またはロジウム触媒も含む、請求項2に記載の方法。

【請求項4】 (1) 前記支持体を、溶剤及び加水分解または部分加水分解した $R_x Si(OR)_{4-x}$ (式中、Rは1～20個の炭素原子を有する脂肪族、脂環族、または芳香族の置換基であり、そしてxは0～2である) から成る溶液でコーティングすること；(2) 前記溶剤を蒸発させて、前記支持体上に加水分解または部分加水分解した $R_x Si(OR)_{4-x}$ のプレセラミックコーティングを付着させること；(3) 前記アミンがアルコールアミンではない場合、前記プレセラミックコーティングを、前記プレセラミックコーティングのセラミックコーティングへの転化を触媒するアミンを含む環境に暴露すること；及び(4) 前記プレセラミックコーティングのセラミックコーティングへの転化を促進するために室温以上の熱を、前記の触媒されたプレセラミックコーティングにかけること；から成る、支持体上にセラミックコーティングを形成する方法。

【請求項5】 前記溶剤が、アルコール、芳香族炭化水素、アルカン、ケトン、エステル、グリコールエステ

ル、または環状ジメチルシロキサンから成る群より選択され、且つ前記溶剤が、前記の加水分解または部分加水分解した $R_x Si(OR)_{4-x}$ を約0.1～約50重量%の間で溶解するのに十分な量で存在する、請求項4に記載の方法。

【請求項6】 前記の触媒されたプレセラミックコーティングに、約20℃～約400℃の熱を約6時間までかけ、前記溶液がまた、チタン、ジルコニア、アルミニウム、タンタル、バナジウム、ニオブ、ホウ素、及びリンから成る群より選択される元素を含有する化合物から成る改質性セラミック酸化物前駆体を含み、そして前記化合物が、アルコキシまたはアシロキシから成る群より選択される少なくとも一つの加水分解性置換基を含み、且つ前記化合物が、最終のセラミックコーティングが0.1～30重量%の改質性セラミック酸化物を含むような量で存在する、請求項5に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、シリカ前駆体コーティングをセラミックシリカコーティングに低温で転化する方法に関する。本方法は、シリカ前駆体コーティングを支持体に塗工すること、そのコーティングを、アミンを含む環境に暴露すること、及びコーティングに、セラミックコーティングを生成させるのに十分な熱をかけること、から成る。本発明の方法は、電子装置へのコーティングの被覆に特に適用できる。

【0002】

【従来の技術】 電子装置及び回路上の薄膜セラミックコーティングは、それらの保護及び誘電作用に対して重要であることが最近示された。保護作用として、これらの薄膜は、湿分、熱、及び摩擦のような種々の環境条件下での、電子装置の信頼性及び長期間の実用寿命を確実にすることができる。誘電作用として、これらの膜は、多層装置における中間レベル(interlevel)の誘電体のような多くの用途において、電気の伝導を抑えることができる。

【0003】 以前に知られているコーティングの効能にもかかわらず、400℃以下の温度におけるセラミック化は非常に遅いので、商業用途には実行不可能である。一方、400℃を超える温度を使用すると、種々の温度感受性の装置を破壊しうる。それゆえ、低温でセラミックコーティングを迅速に被覆する方法が必要である。

【0004】 この要求を満たすために、Haluskaらは、係属中の米国特許出願第07/312,457号及び同第07/432,119号の中で、水素シルセスキオキサン樹脂及び加水分解したアルキルオルトシリケートコーティングを、それぞれシリカ(SiO_2)に約40～400℃の間の温度で転化する方法を提案した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は、2つの異

なる種類のシリカ前駆体コーティングのいずれかをアミンに暴露することにより、セラミックシリカコーティングが、電子装置を含む種々の支持体上に、室温と同等の温度で得られることを発見した。

【0006】

【課題を解決するための手段、作用、及び効果】本発明は、支持体上にセラミックコーティングを形成する方法に関する。本方法は、前記支持体を溶剤及び水素シルセスキオキサン樹脂から成る溶液でコーティングすることから成る。溶液を蒸発させて、水素シルセスキオキサンのプレセラミックコーティングを前記支持体上に付着させる。この水素シルセスキオキサンコーティングを、アミンを含む環境に暴露して、水素シルセスキオキサンコーティングのシリカコーティングへの転化を触媒させる。次いで、触媒されたコーティングに、セラミック化するのに十分な熱をかける。

【0007】本発明はまた、前記支持体を、溶剤及び加水分解または部分加水分解した $R_xSi(OR)_{4-x}$ (式中、Rは1~20の炭素原子を有する脂肪族、脂環族、または芳香族の置換基であり、そしてxは0~2である) から成る溶液でコーティングすることから成る、支持体上にセラミックコーティングを形成する方法にも関する。溶剤を蒸発させてプレセラミックコーティングを前記支持体上に付着させる。アミンがアルカノールアミンでないならば、このプレセラミックコーティングを、アミンを含む環境に暴露して、プレセラミックコーティングのシリカコーティングへの転化を触媒させる。次いで、触媒されたコーティングに、セラミック化するのに十分な熱をかける。

【0008】本発明は、アミンが、ある種のシリカ前駆体コーティングをセラミックシリカコーティングに低温で転化することを助けることができるという発見に基づく。ここでは、アミン前駆体は、 SiH 及び $SiOR$ の加水分解、及び $SiOH$ 結合の縮合における触媒として働くと考えられる。

【0009】本発明の方法は、電子装置、電子回路、または例えばポリイミド、エポキシド、ポリテトラフルオロエチレン、及びこれらの共重合体、ポリカーボネート、アクリル樹脂、及びポリエステルを含むプラスチック、の上に保護または誘電体コーティングを付着させることに特に適用可能である。しかしながら、本発明によりコーティングされるべき支持体及び装置の選択は、本発明で使用される温度及び雰囲気における支持体の熱的及び化学的安定性に対する要求によってのみ限定される。ここで教示されるコーティングは、中間レベル(interlevel)誘電体層、トランジスタ様装置を生産するためのドーパされた誘電体層、コンデンサー及びコンデンサー様装置を生産するための珪素を含む顔料充填結合剤系、多層装置、3-D装置、SOI(silicon on insulator)装置、超格子装置、などとしても役に立つことがで

きる。

【0010】本発明中に使用されるように、「セラミック」という表現は、アモルファスシリカのようなセラミックス、及び残留性の炭素及び/または水素が完全に無いことはなく、しかしそれ以外は物性上セラミックであるアモルファスシリカ様材料のようなセラミック様材料、を含み；「加水分解または部分加水分解」という表現は、シランの加水分解性基のすべてまたは一部を加水分解する、水性及び/または塩基性または酸性条件で処理されたシランまたはシランの混合物をさすのに用いられ；「水素シルセスキオキサン樹脂」または「H-樹脂」という表現は、一部分だけ加水分解した及び/または部分的に縮合したものと同様に、完全に縮合した($HSiO_{3/2}$)である、そのようなヒドリドシラン樹脂を含むことを意味し、それゆえ、残留性のSi-OR及び/またはSi-OH置換基を含むことができ；及び「電子装置」または「電子回路」という表現は、シリコンに基づく装置、ヒ化ガリウムに基づく装置、焦平面配列(focal plane arrays)、光電子装置、光電池、及び光学装置を含むが、これに限定されない。

【0011】本発明において有用であるシリカ前駆体には、水素シルセスキオキサン樹脂(H-樹脂)、加水分解したまたは部分加水分解した $R_xSi(OR)_{4-x}$ (式中、Rは、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基)、アルキニル基(例えば、エチニル基)、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などのような、1~20の炭素原子を有する脂肪族、脂環族、または芳香族の置換基であり、そしてxは0~2である)、または上記材料の混合物、が含まれる。

【0012】さきに定義したように、H-樹脂は、一部分だけ加水分解した及び/または縮合したものと同様に完全に縮合することができるヒドリドシラン樹脂を記述するのに用いられる。完全縮合したH-樹脂の例は、Fryeらの米国特許第3,615,272号の方法により調製されるものである。このポリマー材料は、化学式($HSiO_{3/2}$)

(式中、nは一般に10~1000である)の単位を有する。この樹脂は、約800~2900の数平均分子量及び約8000~28000の間の重量平均分子量を有する。十分に加熱すると、この材料は本質的にSi-H結合を有しないセラミックコーティングを生成する。

【0013】完全に縮合されえないH-樹脂の例(化学式 $HSi(OR)_xO_{3-x/2}$ の単位を含むポリマー)は、Banksらの米国特許出願第07/401,726号のもの、またはFryeらの米国特許出願第07/386,450号のものである。Banksらは、ヒドリドシランをアリアルスルホン酸水和物の加水分解媒体中で加水分解して樹脂を調製し、次いで樹脂を中和剤と接触させることから成る方法を記述する。実質的に亀裂のない特に好ましいH-樹脂を、酸/シラン比が約2.67:1より大きい、好ましくは約6/1である本方法により調製できることが最近の実験で示され

た。Pryeらは、トリクロロシランを、硫黄を含まない極性有機溶剤中で、水または HCl 及び金属酸化物を添加することにより加水分解することから成る方法を記述する。そこでの金属酸化物は脱 HCl 剤として働き、そしてそれにより連続的な水源として役立つ。

【0014】完全に加水分解または縮合していない H-樹脂の例は、Baneyらの米国特許出願第07/483,525号のものである。この出願は、化学式 $\text{HSi}(\text{OR})_x(\text{OR})_y\text{OR}_z$ (式中、各 R は、酸素原子を介して珪素に結合したときに加水分解性の置換基を形成する有機基を独立に有するものであり、 $x=0\sim 2$ 、 $y=0\sim 2$ 、 $z=1\sim 3$ 、 $x+y+z=3$ 、及びポリマーの全単位にわたる y の平均値は 0 よりも大きい) の単位を有する可溶性ポリマーを記述する。上式の R 基の例には、メチル基、エチル基、プロピル基などのような 1~6 個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基のようなアリール基、及びビニル基のようなアルケニル基、が含まれる。この出願に記述されるように、これらの樹脂は、ヒドロカーボンオキシヒドリドシランを、酸性の酸素含有極性有機溶剤中、水で加水分解することから成る方法により、調製されることができる。

【0015】予期できないことであるが、ここに教示されるように、H-樹脂をアミンに暴露すると、この材料をシリカへ結合することと同様に、SiH 及び全ての SiOR 結合を SiOH へ加水分解することの両方を触媒する。周囲環境中から得られるようないくらかの湿分が、SiH 結合の加水分解に一般に必要なことは注意されるべきである。これにより調製されたシリカは、SiH、SiOR、及び/または SiOH を全く有さないかまたは有しても非常に低い濃度のどちらかである。一般に前記 SiH、SiOR、及び SiOH 結合の少なくとも約 90% は除去され、そして前記 SiH、SiOR、及び Si-OH 結合の少なくとも約 95% が除去されることが好ましい。

【0016】ここで有用な第 2 の種類のシリカ前駆体材料は、化学式 $\text{R}_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$ (式中、R 及び x は先に定義されたとおりである) の加水分解または部分加水分解した化合物である。この種の化合物の特殊なものには、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、及びビニルトリメトキシシランのような、珪素原子が加水分解性置換基以外の基と結合した (すなわち、 $x=1\sim 2$) のものが含まれる。 $x=2$ である化合物は、熱分解中に揮発性の環状構造が生成するので、一般に単独では使用されないが、少量の前記化合物を他のシランと共に加水分解して有用なプレセラミック材料を調製することはできる。この種の他の化合物には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、及びテトラブトキシシランのような、珪素原子が加水分解性置換基とのみ結合した (すなわち、 $x=0$) のものが含まれる。

【0017】有機溶剤中のこれらの化合物の溶液に水を加えると、加水分解または部分加水分解が起こる。一般に、少量の酸または塩基を用いて加水分解反応を促進する。生じた加水分解物または部分加水分解物は、C、O、H、または OR 基と結合した珪素原子から成ることができ、この材料の実質的部分は、可溶性 Si-O-Si 樹脂の形に縮合されると考えられる。ここに教示されるように、これらの材料をアミンで処理すると、さらに加水分解及び/または縮合を触媒して、SiOR 及び/または SiOH を全く有さないかまたは有しても非常に低い濃度のどちらかであるシリカを生成する。一般に前記 SiOR 及び SiOH 結合の少なくとも約 90% は除去され、そして前記 SiOR 及び SiOH 結合の少なくとも約 95% が除去されることが好ましい。

【0018】本発明において同等に機能しうるさらなるシリカ前駆体材料には、化学式 $(\text{RO})_3\text{SiOSi}(\text{OR})_3$ の縮合エステル、化学式 $(\text{RO})_2\text{SiSiR}(\text{OR})_2$ のジシラン、加熱条件下で炭素含有基が加水分解性である SiOC のような構造単位を含む化合物、またはすべての他の SiOR 源、が含まれる。

【0019】上述のシリカ前駆体を溶剤に溶解してコーティング用の溶液を調整する。この溶解を助けるために、攪はん及び/または加熱のような種々の促進手段を使用することは可能である。本発明に使用される溶剤は、セラミックコーティングに影響を与えることなく、シリカ前駆体を溶解して均一な溶液を作る、すべての試薬または試薬の混合物であることができる。これらの溶剤には、上記材料を低固形分含量に溶解するのに十分な量の、例えば、エチルまたはイソプロピルのようなアルコール、ベンゼンまたはトルエンのような芳香族炭化水素、n-ヘプタンまたはドデカンのようなアルカン、ケトン、エステル、グリコールエステル、または環状ジメチルシロキサンが含まれることができる。一般に、0.1~50重量%溶液を調製するのに用いるには、上記溶剤で十分である。

【0020】上述のシリカ前駆体に加えて、コーティング溶液には改質性セラミック酸化物前駆体もまた含まれることができる。ここで使用できる改質性セラミック酸化物前駆体には、ホウ素またはリンの化合物のような種々の非金属性化合物と同様に、アルミニウム、チタン、ジルコニア、タンタル、ニオブ、及び/またはバナジウムのような種々の金属の化合物が含まれる。それゆえ、「改質性セラミック酸化物前駆体」という表現は、上記の金属または非金属に結合した 1 個以上の加水分解性基を有する、そのような金属及び非金属化合物を含むことを意味する。加水分解性基の例には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのようなアルコキシ基、アセトキシ基のようなアシロキシ基、または酸素を介して前記金属または非金属に結合した他の有機基が含まれるが、これらに限定されない。これらの化合物は、前記の

シリカ前駆体と混合されたときに均一溶液を形成しなければならず、そして比較的低温及び比較的迅速な反応速度で加水分解され、次いで熱分解されて、改質性セラミック酸化物コーティングを形成できることが必要である。このような改質性セラミック酸化物前駆体を用いるときは、これは一般に、最終のセラミックコーティングが0.1~30重量%の改質性セラミック酸化物を含有するような量で、プレセラミック混合物中に存在する。

【0021】H-樹脂が、上述のコーティング溶液中で改質性セラミック酸化物前駆体と混合される場合、両方の材料は溶剤中に容易に溶解し、そして改質性セラミック酸化物前駆体をH-樹脂の構造中へ反応して取り込ませるのに十分な時間、室温で静置させることができる。その反応を起こさせるのには、一般に約2時間以上の時間が必要である。次いで、これにより調製した溶液を以下に述べるように支持体に塗工する。代わりに、前記改質性セラミック酸化物前駆体を、加水分解または部分加水分解し、前記溶剤及びH-樹脂から成る溶液中に溶解し、そして続いて即座に支持体に塗工することができる。前記溶液を生成するために必要な場合、攪はんのような促進手段を使用することはできる。

【0022】化学式 $R_x Si(OR)_{4-x}$ の化合物を、改質性セラミック酸化物前駆体と混合する場合には、これらの化合物のどちらか一方または両方を、混合前または混合後に加水分解または部分加水分解することができる。プロポキシド、イソプロポキシド、ブトキシド、またはアセチルアセトンの置換基を有する化合物のような高反応性の改質性セラミック酸化物前駆体では、この改質性セラミック酸化物前駆体及び化学式 $R_x Si(OR)_{4-x}$ の化合物を予め混合し、そしてエタノール中で24時間加熱還流して、均一に及び所定の速度で加水分解できる均一な反応混合物を供給することが好ましい。この予備反応段階を行わずに、上述の高反応性の改質性セラミック酸化物前駆体及び化学式 $R_x Si(OR)_{4-x}$ の化合物の混合物を加水分解しようとする、 $R_x Si(OR)_{4-x}$ よりも改質性セラミック酸化物前駆体の加水分解が優先的及び迅速に起こり、結果として反応混合物が迅速な、不均一なゲル化を起こすことになる。

【0023】前記反応性の改質性セラミック酸化物前駆体及び化学式 $R_x Si(OR)_{4-x}$ の化合物を共に加水分解する代わりの方法は、 $R_x Si(OR)_{4-x}$ を加水分解し、続いて反応性の改質性セラミック酸化物前駆体、及び前記改質性セラミック酸化物前駆体を加水分解物溶液に加水分解するための化学量論量以下の水を加えることである。この混合物の加水分解が上述のように促進されると、均一な可溶性加水分解が生じる。

【0024】H-樹脂をコーティング溶液に用いる場合、これがシリカコーティングへと転化される速度及び度合を増加させるために、白金またはロジウム触媒を含むこともまたできる。この溶液に可溶性であるすべての

白金またはロジウム化合物または錯体が使用できる。例えば、ダウコーニング社 (Midland, Mich.) より得られる、アセチルアセトン酸白金のような有機白金化合物またはロジウム触媒 $RhCl_3 [S(CH_3CH_2CH_2CH_3)_2]$ は、すべて本発明の範囲内にある。上述の触媒は、一般に、白金またはロジウムの量が溶液中のH-樹脂の重量に対して約15~500ppmの間になるように、溶液に加えられる。

【0025】シリカ前駆体、溶剤、及び、任意ではあるが、改質性セラミック酸化物前駆体及び/または白金またはロジウム触媒を含む溶液を、続いて支持体上にコーティングする。コーティングする方法は、スピンコーティング、浸漬コーティング、スプレーコーティング、またはフローコーティングであることができるが、これらに限定されない。

【0026】溶剤をコーティングした支持体から蒸発させて、プレセラミックコーティングの付着を生じさせる。周囲環境への暴露による、または減圧または穏やかな加熱の適用による簡単な風乾のようなすべての適当な蒸発手段を用いることができる。スピンコーティングを用いる場合には、回転が溶剤をとばすので、さらなる乾燥時間は一般に必要ではない。

【0027】上述の方法で塗工したプレセラミックコーティングを、任意ではあるが、コーティングがアミンへの暴露中に支持体に付着して残ることを確実にするため、予備硬化することができる。この予備硬化は、一般に、穏やかな熱を短時間プレセラミックコーティングにかけることにより行われる。例えば、ほとんどのコーティングは、空気中で約0.25~1時間、約50~250℃の熱をかけることにより予備硬化されることができる。

【0028】次いで、上述の方法で塗工したプレセラミックコーティングを、アミンを含む環境に暴露する。先に述べたように、一般に、周囲環境に存在するようないくらかの湿分もまた、SiH結合の加水分解のために存在すべきである。ここで有用であるアミンは、1級アミン (RNH_2)、2級アミン (R_2NH)、及び/または3級アミン (R_3N) (式中、Rは独立的に、(1)メチル、エチル、プロピル、ビニル、アリル、エチニルなどのような飽和または不飽和脂肪族、(2)シクロヘキシルメチルのような脂環族、(3)フェニルのような芳香族、(4)酸素、窒素、硫黄などのような置換ヘテロ原子、または(5)窒素原子が、キノリン、ピロリジン、またはピリジンのような複素環の一つの員である化合物、である) であることができる。さらに、すべての上述のアミン化合物は、他の炭化水素基及び/またはヘテロ含有基で置換されて、ジアミン、アミドなどのような化合物を生成することはできる。最終に、使用される反応条件下でアミンに転化される化合物もまた、同様に機能するであろうことが考えられる。例えば、溶解してアミンを生じるアンモニウム塩のような化合物は、所望の触媒効

果を提供するであろう。

【0029】ここで使用できる特殊な化合物の例には、メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、アリルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジオクチルアミン、ジブチルアミン、メチルエチルアミン、サッカリン、ピペリジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、ジエチルトルイジン、エチルメチルプロピルアミン、イミダゾール、酢酸コリン、トリフェニルホスフィンアニリン、トリメチルシリルイミダゾール、エチレンジアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、トリエチレンジアミン、n-メチルピロリドンなどが含まれる。

【0030】上述のアミンは、気体状または液体状で使用されて所望の触媒環境を提供することができる。気体状環境は、例えば、アミンガスの使用、または固体または液体アミンを揮発点に加熱すること、のようなすべての従来法により発生させることができる。次いで、このようなガスを濃縮状態で使用するか、または空気または他の気体状試薬で希釈して、許容できる反応環境を提供することができる。

【0031】プレセラミックコーティングを気体状環境に接触させるために使用される方法は重要ではなく、従来法のどんなものによっても可能である。例えば、コーティングした支持体を容器に入れて、その中に気体環境を導入することができる。代わりに、例えば、コーティングした支持体を沸騰するアミンを入れたピーカーの上に吊すことにより、コーティングした支持体を気体アミンの流れの中に置くことができる。

【0032】気体状環境と同様に、液体状アミン環境を形成する方法は重要ではなく、従来手段のどんなものによっても可能である。例えば、室温で液体状のアミンまたは融点以上に加熱された固体状のアミンは、各々そのまままたは希釈した形で使用されることができる。代わりに、固体アミンを溶解し、そして所望であれば、適当な溶剤で希釈して所望のすべての濃度に行うことができる。

【0033】プレセラミックコーティングを液体状環境に接触させるために使用される方法は重要ではなく、従来法のどんなものによっても可能である。しかしながら、浸漬または連続的なフラッシュのような方法がここでは特に考えられる。さらに、アミンのコーティング表面内部への浸透を増大させるために、減圧浸透を用いることもできる。

【0034】上述の、液体または気体環境への暴露は、プレセラミックコーティングのシリカコーティングへの転化を助けるのに十分な、時間、温度、及び気圧で行われるべきである。一般にここでは、約室温（20〜30℃）から約400℃（または液体状で使用される場合の液体アミンの沸点）の範囲の温度を使用することができ、約室温から約200℃の温度範囲がより好ましい。使用される

気圧は、大気圧以下（減圧）から過圧まで可能である。実用的観点から、約室温及び大気圧で暴露することが望ましい。

【0035】好ましい暴露時間は、プレセラミックコーティングのシリカへの転化を触媒するのに効果のあるものである。一般に、約6時間までの暴露が好ましいが、約15分〜約6時間の暴露はより好ましく、約1時間〜3時間の暴露はさらにより好ましい。より長時間の暴露は使用可能であるが、一般に大した利益は得られない。

【0036】プレセラミックコーティングを上述の環境の一つに暴露した後、次いでセラミック化させるのに十分な熱をこれにかける。代わりに、十分な熱をかける前に、トルエンのような適当な溶剤でコーティングを洗浄することはできる。どちらの場合でも、一般に十分な温度は、ほぼ室温以上であり、約20℃〜約400℃の範囲が好ましく、約20℃〜約200℃までの範囲はより好ましく、そして約20℃〜約190℃までの範囲はさらにより好ましい。このセラミック化段階は、シリカ転化に十分な時間、触媒性アミン環境及び/または触媒温度を単に維持することを含むことができることに注意すべきである。より高い温度はより迅速なセラミック化を通常生じるが、このような温度は、種々の温度感受性の支持体に対し悪影響を及ぼす可能性もある。

【0037】触媒されたプレセラミックコーティングに、このコーティングをセラミック化するのに十分な時間、このような熱をかける。一般に、時間は約6時間までであり、約0.5時間〜約6時間の範囲が好ましく、そして約0.5時間〜約2時間の範囲はより好ましい。

【0038】ここでは、熱対流炉、または輻射またはマイクロ波エネルギーの使用のような、全ての加熱方法が一般に可能である。さらに、加熱速度もまた重要ではないが、できるだけ迅速に加熱することは非常に実用的であり、そして好ましい。

【0039】典型的なセラミック化の手順では、上述のアミン環境の一つに暴露したコーティングした支持体を、熱対流炉中に置くことができる。次いで炉の温度を所望の高さ（約150℃のような）に上昇させて、所望の時間（約0.5〜2時間のような）維持する。

【0040】ここで用いられるように、「セラミック化」または「セラミック化する」という表現は、炭素及び水素のほとんどがコーティングから除去されたことを示すことを意味する。しかしながら、このような「セラミック」コーティングを、より高い温度へまたはより長時間加熱して、残留するすべての少量の炭素または水素の除去を促進し、且つコーティングの密度を増加させることは可能である。

【0041】上述の方法により、薄い（2ミクロン以下）セラミック平面コーティングが支持体上に形成される。このコーティングは種々の支持体の不規則な表面を滑らかにし、そして優れた接着性を有する。さらに、こ

のコーティングを、さらなる SiO_2 コーティング、 SiO_2 /改質性セラミック酸化物層、珪素含有コーティング、珪素炭素含有コーティング、珪素窒素含有コーティング、及び/または珪素窒素炭素含有コーティング、のような他のコーティングで被覆することは可能である。

【0042】二層系では、第2不動態層は、珪素含有コーティング、珪素炭素含有コーティング、珪素窒素含有コーティング、珪素炭素窒素含有コーティング、または追加の二酸化珪素及び改質性セラミック酸化物コーティング、から成ることができる。三層系では、第2不動態層は、珪素炭素含有コーティング、珪素窒素含有コーティング、珪素炭素窒素含有コーティング、または追加の二酸化珪素及び改質性セラミック酸化物コーティング、から成ることができ、そして第3遮断コーティングは、珪素コーティング、珪素炭素含有コーティング、珪素窒素含有コーティング、及び珪素炭素窒素含有コーティングから成ることができる。

【0043】上述の珪素含有コーティングは、(a) シラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロポリシラン、またはこれらの混合物の化学気相堆積法、(b) シラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロポリシラン、またはこれらの混合物のプラズマ増強化学気相堆積法、または(c) シラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロポリシラン、またはこれらの混合物の金属補助(metal assisted)化学気相堆積法、から成る群より選択される方法により被覆される。珪素炭素コーティングは、(1) 1~6個の炭素原子を有するアルカンまたはアルキルシラン存在下での、シラン、アルキルシラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロポリシラン、またはこれらの混合物の化学気相堆積法、(2) 1~6個の炭素原子を有するアルカンまたはアルキルシラン存在下での、シラン、アルキルシラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロポリシラン、またはこれらの混合物のプラズマ増強化学気相堆積法、または(3) 米国特許出願第07/336,927号にさらに記述されるような、シラシクロブタンまたはジシラシクロブタンのプラズマ増強化学気相堆積法、から成る群より選択される方法により被覆される。珪素窒素含有コーティングは、(A) アンモニア存在下での、シラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロポリシラン、またはこれらの混合物の化学気相堆積法、(B) アンモニア存在下での、シラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロポリシラン、またはこれらの混合物のプラズマ増強化学気相堆積法、または(C) 珪素及び窒素含有プレセラミックポリマーのセラミック化、から成る群より選択される方法により付着される。珪素炭素窒素含有コーティングは、(i) ヘキサメチルジシラザンの化学気相堆積法、(ii) ヘキサメチルジシラザンのプラズマ増強化学気相堆積法、(iii) 1~6個の炭素原子を有するアルカンまたはアルキルシラン存在下及びさらにアンモニア存在下での、シラン、アルキルシラン、ハロシラン、ハロジシ

ラン、ハロポリシラン、またはこれらの混合物の化学気相堆積法、(iv) 1~6個の炭素原子を有するアルカンまたはアルキルシラン存在下及びさらにアンモニア存在下での、シラン、アルキルシラン、ハロシラン、ハロジシラン、ハロポリシラン、またはこれらの混合物のプラズマ増強化学気相堆積法、及び(v) アンモニア存在下での、炭素置換ポリシラザン、ポリシラシクロブタシラザン、またはポリカルボシランから成るプレセラミックポリマー溶液のセラミック化、から成る群より選択される方法により付着される。二酸化珪素及び改質性セラミック酸化物コーティングは、初期コーティング中に二酸化珪素前駆体及び改質性セラミック酸化物前駆体から成る、プレセラミック混合物をセラミック化することにより被覆される。

【0044】本発明により生成したコーティングは、欠陥密度が低く、そして、保護コーティングとして、耐食性及び耐摩耗性コーティングとして、耐熱性及び耐湿性コーティングとして、例えば多層装置の誘電体層として、及びナトリウム及び塩化物のようなイオン性不純物に対する拡散障壁として、有用である。

【0045】当業者がより容易に本発明を理解することができるよう、以下の限定しない例を記述する。

【0046】

【実施例】例1

Collins ら(米国特許第 3,615,272号)の方法により調製したH-樹脂を、溶剤1g当たり約0.01gのアセチルアセトン酸白金を含有する環状ジメチルシロキサン溶剤で、16重量%固形分含量に希釈した。4平方インチの珪素ウェファァーをこの溶液でコーティングし、そして3000 rpm で10秒間回転させた。このウェファァーを非粘着性になるまで乾燥させ(約1時間)、次いで250℃で1時間予備硬化した。

【0047】このウェファァーに刻み目を付けて、1平方インチの小片にバラバラにした。次いで、1平方インチのウェファァーを液体状のアミンに暴露した(液体アミンはそのまま用い、固体アミンは適当な溶剤に溶解した)。暴露は以下のように行った。

【0048】ウェファァー小片をピーカーに入れて、アミンに浸した。この浸したウェファァーに28水銀柱インチの減圧をかけて、次いで中断した。同じ圧力をさらに2回繰り返してかけた。3回の圧処理後、ウェファァーをアミン中に1時間浸した。

【0049】次いで、ウェファァーをアミン溶液から取り出し、乾燥トルエンですすぎ、そして炉中で1時間100℃に加熱した。

【0050】上述の手順後の残留するSiHの量は、上述の手順の前後でFTIRの 2260cm^{-1} でのSi-Hのピークを比較して、次いで除去された割合を計算することにより測定した。この方法のため、計算値は±15%で有効である。以下の表に結果をまとめる。

【0051】

アミン	【表1】	
	コーティング厚 (オングストローム)	残留Si-H%*
対照-風乾のみ	4080	100
対照-風乾及び予備硬化	2917	100
ピリジン	2710	38
イミダゾール (IPA中25重量%)	2814	25
サッカリン (diglyme中16.6重量%)	2835	30
ブチルアミン (未希釈)	2869	6
DABCO (トルエン中25重量%)	N/A	8
TMSI (未希釈)	2892	20
酢酸コリン (IPA中5重量%)	2602	63
ジエチルヒドロキシルアミン	2759	6
M-ピロール	2745	56
イミダゾール (diglyme中25重量%)	2814	14
トルエン	N/A	87

* 全ての値は±15%

IPA=イソプロピルアルコール; DABCO=トリエチレンジアミン;

TMSI=トリメチルシリルイミダゾール;

M-ピロールTM=N-メチルピロリドン

N/A=分析値なし

【0052】例2

Collins ら (米国特許第3,615,272号)の方法により調製したH-樹脂を、白金を含有しない環状ジメチルシロキサン溶剤で、16重量%固形分含量に希釈した。4平方インチの珪素ウェファァーをこの溶液でコーティングし、そして3000rpmで10秒間回転させた。このウェファァーを約3時間乾燥させた。ウェファァーの一部を250℃で1時間予備硬化した。予備硬化しないウェファァーの他の部分を、沸騰しているブチルアミン (揮発点77.8℃) の入ったピーカー上に、逆さにして30分間置いた。次いで、ウ

ェファァーを乾燥トルエンですすぎ、そして100℃で1時間加熱した。

【0053】ウェファァーの予備硬化した部分を、例1と同じ方法で液体のブチルアミン及びオクチルアミンに暴露して、次いで乾燥トルエンですすぎ、そして100℃で1時間加熱した。上述の処理後の残留SiH量は、例1と同様の方法で測定した。以下の表に結果をまとめる。

【0054】

【表2】

15 アミン処理条件	コーティング厚 (オングストローム)	16 残留Si-H%*
対照-風乾のみ	4792	100
対照-250℃、1時間	4349	100
ブチルアミン蒸気-加熱なし	-	90
ブチルアミン蒸気+100℃、 1時間	-	0
ブチルアミン浸漬+100℃、 1時間	-	79
ブチルアミン浸漬+100℃、 1時間+200℃、1時間	-	4
オクチルアミン浸漬+100℃、 1時間	4283	71

*値は±15%

【0055】例3

4平方インチの珪素ウェファァーを(1)水中コロイドシリカ(Nalco 104TM)28.5 gを、イソプロピルアルコール51.2g及びメチルトリメトキシシラン20.3gと混合することにより調製した、メチルシルセスキオキサン樹脂(C-樹脂)、(2)Accuglas 108TM、(3)Accuglas 203TM、及び(4)Accuglas 305TM(Accuglas製品は、製品によって珪素-メチル結合または珪素-フェニル結合のどちらかを少量含有する、珪素-酸素骨格のポリマーである)でコーティングした。ウェファァーを、上記の樹脂をウェファァー上に塗工して、3000rpmで10秒間回転させることによりコーティングした。コーティングを15分間風乾し、次いで100℃で15分間予備硬化した。次いでこのウェファァーを、1平方インチの小片に分割し、そしてアミンに暴露した。

20

【0056】ウェファァー小片を、ブチルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、またはオクチルアミンに暴露した。ブチルアミン及びジエチルヒドロキシルアミンへの暴露は、例1と同様の方法で行った。オクチルアミンへの暴露は、沸騰するオクチルアミンの入ったビーカー上にウェファァーを逆さに置くことにより行った。上述の小片の各々を乾燥トルエンで洗浄し、次いで100℃に1時間加熱した。

【0057】上述の手順後の残留するSi-OHの量は、上述の手順の前後でFTIRの920cm⁻¹でのSi-OHのピークを比較して、次いで除去された割合を計算することにより測定した。この方法のため、計算値は±15%で有効である。以下の表に処理後に残留するSiOHの量をまとめる。

【0058】

30 【表3】

17 アミン処理条件	(10) コーティング厚 (オングストローム)	18 残留Si-OH%*
Accuglas 108		
100℃、15分	4551	100
ブチルアミン	4498	34
ジエチルヒドロキシルアミン	4396	22
オクチルアミン蒸気 6 時間	4611	0
400℃、1 時間	4412	0
Accuglas 203		
100℃、15分	3907	100
ブチルアミン	3453	65
ジエチルヒドロキシルアミン	3350	59
オクチルアミン蒸気 6 時間	3201	62
400℃、1 時間	3146	7
Accuglas 305		
100℃、15分	4308	100
ブチルアミン	4061	78
ジエチルヒドロキシルアミン	3906	38
オクチルアミン蒸気 6 時間	3850	18
400℃、1 時間	3829	0
C-樹脂		
100℃、15分	5735	100
ブチルアミン	5847	0
ジエチルヒドロキシルアミン	3379	7
オクチルアミン蒸気 6 時間	5298	25
400℃、1 時間	4066	0

*値は±15%

【0059】例4 (比較用)

Collins ら (米国特許第3,615,272 号) の方法により調製したH-樹脂を、シクロヘキサンで、4重量%固形分含量に希釈した。その溶液の1mlのアリコート、アルゴン雰囲気下で蒸発させて濃縮した。これらのアリコートに、ジエチルヒドロキシルアミン、n-オクチルアミン、ジオクチルアミン、及びトリオクチルアミンの1重量%溶液1mlを別個に加えた。次いで、上述のアリコートをアルゴン中でさらに濃縮し、そしてソルトシム(sal

t shim)、“Q”パネル、及び顕微鏡用スライドガラスの上にフローコーティングした。これらのコーティングを、開放した実験室作業台上で数時間硬化させた。生じたコーティングは断片化、亀裂化、及び/または気泡化した。

【0060】本例は、アミンをコーティング溶液に加えると、得られるセラミックコーティングは望ましい特性を有しないことを示す。

フロントページの続き

(72)発明者 デニス ウイリアム プロデリック
アメリカ合衆国、ミシガン、ロデス、ペイ
ーグラッドウイン ロード 4931

(72)発明者 レスリー アール カーペンター
アメリカ合衆国、ミシガン、ミッドラン
ド、アボット ロード 2508